

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА С ПОМОЩЬЮ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ РАСЧЕТА

А.В. Кравцов, Е.В. Попок, Е.М. Юрьев

Томский политехнический университет

E-mail: evgen-san@inbox.ru

Исследован механизм синтеза метанола на поверхности низкотемпературных цинк-медных катализаторов. С помощью квантово-химических методов рассчитаны скорости различных стадий механизма. Подтверждено, что лимитирующей стадией процесса является адсорбция водорода на поверхности. Рассчитана скорость реакции адсорбции водорода для низкотемпературных контактов, промотированных бором и цирконием. На основе полученных значений составлена моделирующая система процесса, проведена проверка данной системы на адекватность.

Ключевые слова:

Метанол, квантово-химические методы расчета, лимитирующая стадия, скорость реакции, математическое моделирование.

Key words:

Methanol, quantum-theory methods, limiting state, rate of chemical reaction, mathematic modelling.

Одним из основных продуктов на мировом рынке нефтехимических продуктов является метанол. Основная часть производимого в мире метилового спирта, около 60 %, отправляется на дальнейшую химическую переработку, разделяющуюся на 3 направления: производство формальдегида, кислот и метилтретбутилового эфира. Метанол используется также в качестве ингибитора гидратообразования при добыче и транспортировке нефти и газа. По оценке специалистов, дальнейший активный рост производства метанола будет вызван внедрением новых технологий, предполагающих использование метанола в качестве топлива для прямого сжигания, а также для изготовления топливных элементов [1].

В современной промышленности наиболее распространенным катализатором синтеза метанола является низкотемпературный оксидный цинк-медный контакт, где в качестве носителя используется γ -оксид алюминия. С термодинамической точки зрения и с учетом особенностей технологии и аппаратного оформления синтез метанола выгодно вести при температуре 220...280 °C и давлении 5...6 МПа.

Все большее количество исследований направляется на изучение влияния различных промоторов на эффективность катализаторов синтеза метанола. Основным направлением исследований является изучение механизма действия промотора на катализатор и влияние промотора на активность и селективность катализатора. Для низкотемпературных Zn-Cu-Al-контактов синтеза метанола в качестве промоторов чаще всего применяют такие вещества как B_2O_3 , $NaNO_3$, K_2O , MnO_2 , ZrO_2 , Pt и т. д. [2–4].

В современной литературе нет четкого представления о механизме синтеза метанола, а также о структуре активного центра катализатора. В работе [5] авторами исследовался механизм синтеза метанола, основанный на образовании положительно заряженного хемосорбированного комплекса при адсорбции CO на поверхности катализатора (рис. 1).

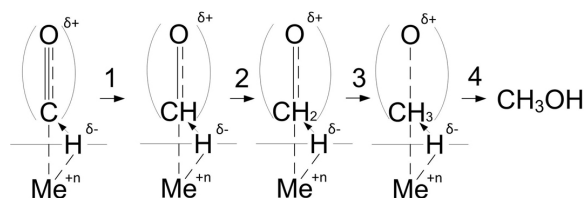


Рис. 1. Схема механизма синтеза метанола на поверхности катализатора

В настоящее время предложены различные механизмы каталитического синтеза метанола. В работе [6] проводилось исследование адсорбции CO на поверхности платиновых, железных и кобальтовых катализаторов. В этих исследованиях не ставился вопрос выбора активного центра катализатора, т. к. принималось, что адсорбция газов происходит на каждом атоме кристаллической решетки.

Вместе с тем в работе [5] исследовалась структура активного центра катализатора с помощью квантово-химических методов расчета. В ходе анализа было выявлено, что наиболее вероятной и энергетически выгодной структурой активного центра является трехатомный кластер с адсорбцией газов на атоме меди (рис. 2).

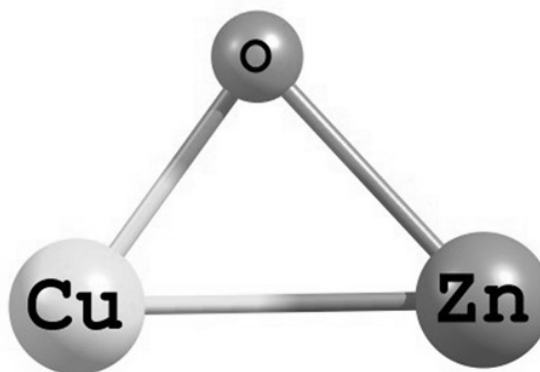


Рис. 2. Схема трехатомного активного центра катализатора синтеза метанола

Целью настоящего исследования был расчет термодинамических и кинетических параметров реакций, протекающих на поверхности низкотемпературных катализаторов синтеза метанола и их сравнение на основании рассчитанных параметров. В работе рассматривались различные типы катализаторов, в том числе и промотированные.

Для составления схем структур активных центров и адсорбированных на них соединений был выбран подтвержденный ранее трехатомный активный центр с адсорбцией газов на меди. В качестве метода расчета для данной работы был выбран метод DFT – Density Functional Study. Теоретическим приближением являлась модель B3LYP, теория функционала плотности Беке (B3), использующая электронную корреляцию Ли Янга и Пара (LYP). Данная модель подходит для расчетов гетерогенных систем и позволяет с достаточной точностью рассчитать необходимые энергетические параметры. Для более легких атомов базисом был избран набор 6-311G^{**}, для более тяжелых – DGDZVP, т. к. базис 6-311G^{**} не применим для атома циркония.

Согласно подтвержденному выше механизму синтеза метанола [5] была составлена схема процесса с учетом реакций, протекающих на поверхности катализатора:

1. [Me] + CO → [MeCO];
2. 2[Me] + H₂ → 2[MeH];
3. [MeH] + [MeCO] → [Me] + [MeCHO];
4. [MeCHO] + [MeH] → [MeCH₂O] + [Me];
5. [MeCH₂O] + [MeH] → [MeCH₃O] + [Me];
6. [MeCH₃O] + [MeH] → CH₃OH + [Me] + [Me],

где Me – активный центр катализатора.

На рис. 3 представлены оптимизированные структуры промежуточных соединений, образующиеся на поверхности низкотемпературного цинк-медь-алюминиевого катализатора, исходя из приведенной схемы превращения.

В ходе анализа рассчитанных частот колебаний атомов не было выявлено ни одной мнимой частоты, поэтому данные структуры не являются переходными и полученные термодинамические параметры можно использовать для дальнейших исследований. В табл. 1 приведены геометрические параметры адсорбированных поверхностных структур, где *r* – длина связи между атомами.

Как видно из результатов расчета, при насыщении водородом адсорбированной молекулы СО происходит удлинение связи активный центр – СО и приближение атома кислорода к поверхности катализатора, что обусловлено большой разницей зарядов атомов меди и кислорода. Это согласуется с современными теоретическими представлениями о механизме синтеза метанола и результатами лабораторных исследований [7].

Расчет термодинамических параметров процесса проводился с использованием теории абсолютных скоростей реакций, в соответствии с которой возможен расчет скоростей реакций на поверхности катализатора, также адсорбции СО и H₂. Известные соот-

ношения между термодинамическими функциями позволяют оценить константу скорости через изменение энтропии и энтальпии при образовании комплексов на поверхности катализатора [8]. Изменение энтропии системы в переходном состоянии определяет значение предэкспоненциального множителя:

$$k_0 = \chi \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}},$$

где χ – трансмиссионный коэффициент или коэффициент прохождения (принимает значения от 0 до 1); *k* – константа Больцмана; *T* – температура; *h* – постоянная Планка, ΔS^\ddagger – изменение энтропии процесса.

Таблица 1. Геометрические параметры оптимизированных структур

Структура	Геометрические параметры
<i>a</i>	<i>r</i> (Cu-O)=1,67139 Å, <i>r</i> (O-Zn)=1,80156 Å, <i>r</i> (Cu-Zn)=2,20287 Å, ∠(O-Cu-Zn)=53,302°, ∠(Cu-Zn-O)=48,061°, ∠(Cu-O-Zn)=78,637°
<i>б</i>	<i>r</i> (Zn-O)=1,81831 Å, <i>r</i> (O-Cu)=1,83862 Å, <i>r</i> (Cu-H)=1,52533 Å, <i>r</i> (Zn-Cu)=2,94408 Å, ∠(H-Cu-O)=173,541°, ∠(Cu-O-Zn)=107,233°, ∠(O-Zn-Cu)=36,618°, ∠(O-Cu-Zn)=36,149°
<i>в</i>	<i>r</i> (Zn-O)=1,74340 Å, <i>r</i> (O-Cu)=1,80980 Å, <i>r</i> (Cu-Zn)=3,25488 Å, <i>r</i> (Cu-C)=1,85200 Å, <i>r</i> (C-O)=1,11950 Å, ∠(Zn-O-Cu)=132,699°, ∠(O-Cu-Zn)=23,181°, ∠(O-Zn-Cu)=24,119°, ∠(O-Cu-C)=174,269°, ∠(Cu-C-O)=179,746°
<i>г</i>	<i>r</i> (Zn-O)=1,74287 Å, <i>r</i> (O-Cu)=1,82993 Å, <i>r</i> (Cu-C)=1,93534 Å, <i>r</i> (C-O)=1,17807 Å, <i>r</i> (C-H)=1,11605 Å, <i>r</i> (Cu-Zn)=3,30166 Å, ∠(Cu-Zn-O)=23,050°, ∠(Zn-O-Cu)=135,056°, ∠(O-Cu-Zn)=21,895°, ∠(C-Cu-O)=169,792°, ∠(Cu-C-H)=118,441°, ∠(Cu-C-O)=119,404°
<i>д</i>	<i>r</i> (Zn-O)=1,75999 Å, <i>r</i> (O-Cu)=1,79209 Å, <i>r</i> (Zn-Cu)=3,14117 Å, <i>r</i> (Cu-C)=2,90845 Å, <i>r</i> (C-O)=1,22044 Å, <i>r</i> (C-H)=1,09361 Å, <i>r</i> (C-H)=1,09464 Å, ∠(Cu-Zn-O)=28,107°, ∠(Zn-O-Cu)=124,333°, ∠(O-Cu-Zn)=27,560°, ∠(O-Cu-C)=156,943°, ∠(Cu-C-O)=25,939°, ∠(Cu-C-H)=144,933°, ∠(Cu-C-H)=96,006°
<i>е</i>	<i>r</i> (Zn-O)=1,75565 Å, <i>r</i> (O-Cu)=1,78742 Å, <i>r</i> (Zn-Cu)=3,24653 Å, <i>r</i> (Cu-O)=1,76911 Å, <i>r</i> (O-C)=1,39462 Å, <i>r</i> (C-H)=1,09750 Å, <i>r</i> (C-H)=1,09747 Å, <i>r</i> (C-H)=1,08839 Å, ∠(Zn-O-Cu)=132,782°, ∠(O-Cu-Zn)=23,385°, ∠(Cu-Zn-O)=23,834°, ∠(Zn-Cu-C)=147,393°, ∠(Cu-C-O)=24,015°, ∠(Cu-C-H)=119,330°, ∠(Cu-C-H)=119,302°, ∠(Cu-C-H)=89,852°

Для сравнения скоростей реакций при добавлении в катализатор различных промоторов для всех исследуемых катализаторов принималось, что $\chi=1$

В табл. 2 приведены рассчитанные значения энтропии переходного состояния для каждой из стадий и значения энергии активации, рассчитанные ранее коллективом авторов [9].

На основании промышленных данных о составе сырья и условиях процесса, были рассчитаны скорости реакций с использованием уравнения Аррениуса.

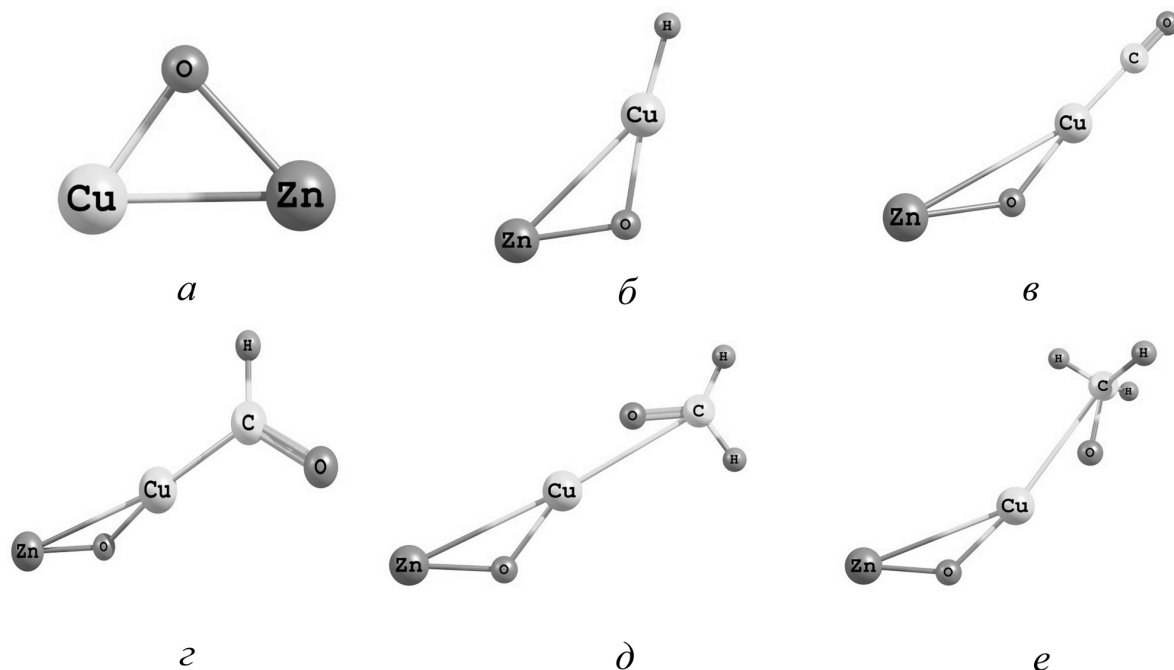


Рис. 3. Схемы оптимизированных структур для расчета термодинамических параметров: а) активный центр катализатора; б, в) центр катализатора с адсорбированными CO и H₂; г) центр катализатора с адсорбированной молекулой CO; г-е) промежуточные структуры взаимодействия адсорбированных веществ

Для наглядного сравнения скоростей реакций за единицу отсчета было принято значение константы скорости реакции адсорбции водорода (реакция 2)) на поверхности катализатора, значения остальных констант приведены относительно данного значения.

Таблица 2. Значение энтропий переходного состояния и констант скоростей для реакций синтеза метанола на поверхности катализатора при 543 K

Номер реакции	ΔS , Дж/(моль·K)	Энергия активации, кДж/моль	Константа скорости, отн. ед.
1	-107,77	104	1,92
2	-80,05	122	1
3	-6,27	75	$2,39 \cdot 10^8$
4	2,98	75	$7,28 \cdot 10^8$
5	1,77	75	$6,3 \cdot 10^8$
6	98,36	61	$1,57 \cdot 10^8$

Из полученных результатов можно сделать вывод, что лимитирующей стадией процесса синтеза метанола является адсорбция водорода на поверхности катализатора. Значение константы скорости для данной реакции меньше значения константы скорости для реакции адсорбции CO в два раза. Скорость взаимодействия адсорбированных структур между собой на 8 порядков больше скорости адсорбции газов. Это обусловлено образованием металл-гидридных структур и изменением заряда атома водорода. Этот результат согласуется с работами [3, 7], в которых также в качестве лимитирующей стадии процесса рассматривается адсорбция водорода.

В связи с тем, что механизм синтеза метанола состоит из ряда последовательных реакций, скорость процесса определяется его самой медленной стадией, в данном случае адсорбцией водорода. Следовательно, для сравнения производительности различных катализаторов целесообразно проводить анализ только лимитирующих стадий и только для них проводить квантово-химические расчеты. В работах [2, 3] показано, что при промотировании катализаторов синтез метанола скорости реакций адсорбции H₂ и CO увеличиваются соразмерно, поэтому достаточным является изучение адсорбции водорода.

На основе полученных значений была составлена математическая модель реактора процесса синтеза метанола. В качестве кинетической модели как наиболее подходящая и полная была выбрана модель, приведенная в работе [3].

На основании кинетических зависимостей [3] и полученных с помощью квантово-химических расчетов термодинамических и кинетических параметров составлена моделирующая система, реализованная в виде компьютерной программы.

Математическая модель процесса включает в себя помимо кинетической модели гидродинамическую модель реактора. Для реактора, работающего в режиме идеального вытеснения, модель в стационарном виде будет представлять систему уравнений:

$$\begin{cases} u \frac{dC_i}{dl} = \sum_{j=1}^m (\pm R_j) \\ u \rho c_p \frac{dT}{dl} = \sum_{j=1}^m (\pm R_j Q_j) \end{cases},$$

Таблица 3. Результаты поверочных расчетов (концентрации веществ в мол. %)

Технологический поток		CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	N ₂	CH ₃ OH	H ₂ O
Пром. данные	Вход на 1 слой	3,069	2,000	82,483	10,967	0,917	0,475	0,077
	Выход с 1 слоя	1,695	1,298	80,879	11,474	0,959	2,807	0,875
Моделирующий расчет	Вход на 2 слой	2,083	1,496	81,332	11,331	0,947	2,148	0,650
	Выход со 2 слоя	1,065	1,127	80,361	11,669	0,975	3,705	1,083
	Вход на 3 слой	1,569	1,346	80,894	11,493	0,960	2,893	0,830
	Выход с 3 слоя	0,543	0,908	79,821	11,851	0,990	4,538	1,336
	Вход на 4 слой	1,076	1,138	80,382	11,665	0,975	3,681	1,070
	Выход с 4 слоя	0,321	0,724	79,461	11,950	0,999	4,994	1,538
Пром. данные	Выход с 4 слоя	0,410	0,706	79,472	11,932	0,998	4,898	1,565

где i и j – порядковый номер компонента и реакции; m – общее количество реакций в схеме превращения; C – мольная концентрация; u – линейная скорость; l – координата реакционной зоны; ρ и c_p – плотность и теплоемкость реакционной смеси; Q – тепловой эффект реакции.

С использованием промышленных данных с установки синтеза метанола М-750 ООО «Сибментахим», г. Томск, рис. 4, проведена проверка данной модели на адекватность, табл. 3.

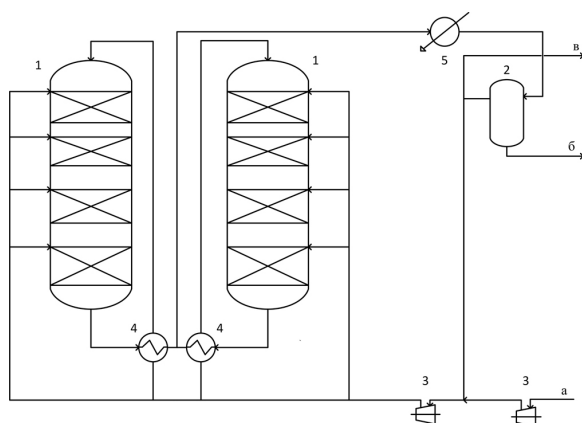


Рис. 4. Принципиальная схема установки М-750. 1) реактор синтеза; 2) сепаратор; 3) компрессор; 4) рекуперационный теплообменник; 5) воздушный холодильник; а) свежий синтез-газ на установку; б) метанол-сырец; в) газ на продувку форсунок печей

Как можно видеть из полученных результатов, разработанная моделирующая система достаточно точно прогнозирует выход целевого продукта синтеза и остаточные концентрации реагентов, что позволяет говорить об ее адекватности.

С помощью моделирующей системы можно оценить эффективность модернизации технологической схемы производства, а именно организацию вывода газо-продуктовой смеси после некоторых полок реактора для удаления образующегося метанола с помощью сепарирования или горячего адсорбирования [10], введения в схему реактора предварительного катализа, увеличения количества реакторов и т. д. Изменение технологической схемы позволит увеличить выход целевого продукта и, в конечном итоге, повысить эффективность производства.

Дальнейшие расчеты были направлены на исследование процесса адсорбции водорода на поверхности промотированных низкотемпературных катализаторов синтеза метанола. В качестве промоторов для данных катализаторов чаще всего используют такие металлы как цирконий, бор, марганец, платину, палладий и т. д. Применение таких металлов как платина и палладий экономически проблематично, так как резко увеличивается стоимость катализатора. Наибольшее распространение получили циркониевые промоторы Zn-Cu-катализаторов. Лабораторные исследования образцов цирконийсодержащих катализаторов показали их достаточно высокую активность и стабильность [7].

Для квантово-химических расчетов были избраны наиболее распространенные и упоминаемые в литературе каталитические системы, основанные на стандартных цинк-медь-алюминиевых контактах с добавлением циркония и бора. Исходя из указанных выше представлений о механизме синтеза и активных центрах катализатора, были предложены следующие структуры активных центров, рис. 5, оптимизированные расчетные структуры.

Геометрические параметры приведенных на рис. 5 структур указаны в табл. 4.

Таблица 4. Геометрические параметры активных центров промотированных катализаторов

Структура	Геометрические параметры
a	$r(\text{Cu}_1-\text{O}_1)=1,89897 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_1-\text{B})=1,35254 \text{ \AA}$, $r(\text{B}-\text{O}_2)=1,35192 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_2-\text{Cu}_2)=1,89931 \text{ \AA}$, $r(\text{Cu}_2-\text{O}_3)=1,98744 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_3-\text{Cu}_1)=1,98405 \text{ \AA}$, $\angle(\text{Cu}_1-\text{O}_1-\text{B})=89,164^\circ$, $\angle(\text{O}_1-\text{B}-\text{O}_2)=132,993^\circ$, $\angle(\text{B}-\text{O}_2-\text{Cu}_2)=89,214^\circ$, $\angle(\text{O}_2-\text{Cu}_2-\text{O}_3)=73,836^\circ$, $\angle(\text{Cu}_2-\text{O}_3-\text{Cu}_1)=166,878^\circ$, $\angle(\text{O}_3-\text{Cu}_1-\text{O}_2)=73,901^\circ$
б	$r(\text{O}_2-\text{Cu}_1)=1,94821 \text{ \AA}$, $r(\text{Cu}_1-\text{O}_1)=2,22090 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_1-\text{Cu}_2)=2,22230 \text{ \AA}$, $r(\text{Cu}_2-\text{O}_3)=1,94840 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_3-\text{Zr})=1,96648 \text{ \AA}$, $r(\text{Zr}-\text{O}_2)=1,96649 \text{ \AA}$, $\angle(\text{O}_2-\text{Cu}_1-\text{O}_1)=94,368^\circ$, $\angle(\text{Cu}_1-\text{O}_1-\text{Cu}_2)=155,974^\circ$, $\angle(\text{O}_1-\text{Cu}_2-\text{O}_3)=94,324^\circ$, $\angle(\text{Cu}_2-\text{O}_3-\text{Zr})=84,294^\circ$, $\angle(\text{O}_3-\text{Zr}-\text{O}_2)=153,218^\circ$, $\angle(\text{Zr}-\text{O}_2-\text{Cu}_1)=84,258^\circ$
в	$r(\text{O}_1-\text{Zn})=1,78172 \text{ \AA}$, $r(\text{Zn}-\text{O}_2)=1,94228 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_2-\text{B})=1,28755 \text{ \AA}$, $r(\text{B}-\text{O}_3)=1,25200 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_3-\text{Cu})=2,08255 \text{ \AA}$, $r(\text{Cu}-\text{O}_1)=1,87981 \text{ \AA}$, $\angle(\text{O}_1-\text{Zn}-\text{O}_2)=136,000^\circ$, $\angle(\text{O}_2-\text{B}-\text{O}_3)=172,575^\circ$, $\angle(\text{B}-\text{O}_3-\text{Cu})=89,245^\circ$, $\angle(\text{O}_3-\text{Cu}-\text{O}_1)=135,864^\circ$, $\angle(\text{Zn}-\text{O}_2-\text{B})=98,542^\circ$, $\angle(\text{Cu}-\text{O}_1-\text{Zn})=87,774^\circ$

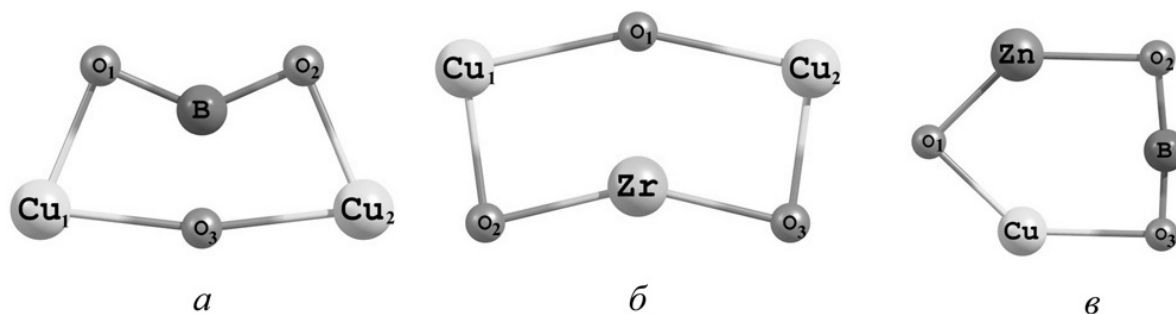


Рис. 5. Схемы активных центров промотированных катализаторов

Таблица 5. Геометрические параметры активных центров с адсорбированным атомом водорода

Структура	Геометрические параметры
a	$r(\text{H}-\text{Cu}_1)=1,48882 \text{ \AA}$, $r(\text{Cu}_1-\text{O}_1)=1,90874 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_1-\text{Cu}_2)=2,00494 \text{ \AA}$, $r(\text{Cu}_2-\text{O}_3)=1,88452 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_3-\text{B})=1,34506 \text{ \AA}$, $r(\text{B}-\text{O}_2)=1,33867 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_2-\text{Cu}_1)=1,87606 \text{ \AA}$, $\angle(\text{H}-\text{Cu}_1-\text{O}_1)=102,420^\circ$, $\angle(\text{Cu}_1-\text{O}_1-\text{Cu}_2)=169,444^\circ$, $\angle(\text{O}_1-\text{Cu}_2-\text{O}_3)=72,942^\circ$, $\angle(\text{Cu}_2-\text{O}_3-\text{B})=91,261^\circ$, $\angle(\text{O}_3-\text{B}-\text{O}_2)=137,845^\circ$, $\angle(\text{B}-\text{O}_2-\text{Cu}_1)=90,065^\circ$, $\angle(\text{O}_2-\text{Cu}_1-\text{O}_1)=74,134^\circ$, $\angle(\text{O}_2-\text{Cu}_1-\text{H})=176,554^\circ$
b	$r(\text{H}-\text{Cu}_1)=1,49957 \text{ \AA}$, $r(\text{Cu}_1-\text{O}_1)=2,05317 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_1-\text{Cu}_2)=2,04599 \text{ \AA}$, $r(\text{Cu}_2-\text{O}_3)=1,97913 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_3-\text{Zr})=1,91033 \text{ \AA}$, $r(\text{Zr}-\text{O}_2)=1,89561 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_2-\text{Cu}_1)=1,97619 \text{ \AA}$, $\angle(\text{H}-\text{Cu}_1-\text{O}_1)=102,404^\circ$, $\angle(\text{Cu}_1-\text{O}_1-\text{Cu}_2)=110,577^\circ$, $\angle(\text{O}_1-\text{Cu}_2-\text{O}_3)=94,599^\circ$, $\angle(\text{Cu}_2-\text{O}_3-\text{Zr})=85,735^\circ$, $\angle(\text{O}_3-\text{Zr}-\text{O}_2)=112,961^\circ$, $\angle(\text{Zr}-\text{O}_2-\text{Cu}_1)=93,635^\circ$, $\angle(\text{O}_2-\text{Cu}_1-\text{O}_1)=87,335^\circ$, $\angle(\text{O}_2-\text{Cu}_1-\text{H})=169,832^\circ$
b	$r(\text{H}-\text{Cu})=1,49958 \text{ \AA}$, $r(\text{Cu}-\text{O}_1)=1,49958 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_1-\text{Zn})=1,76972 \text{ \AA}$, $r(\text{Zn}-\text{O}_3)=1,93298 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_3-\text{B})=1,28359 \text{ \AA}$, $r(\text{B}-\text{O}_2)=1,24550 \text{ \AA}$, $r(\text{O}_2-\text{Cu})=2,13377 \text{ \AA}$, $\angle(\text{H}-\text{Cu}-\text{O}_1)=100,076^\circ$, $\angle(\text{Cu}-\text{O}_1-\text{Zn})=105,365^\circ$, $\angle(\text{O}_1-\text{Zn}-\text{O}_3)=132,609^\circ$, $\angle(\text{Zn}-\text{O}_3-\text{B})=95,364^\circ$, $\angle(\text{O}_3-\text{B}-\text{O}_2)=167,834^\circ$, $\angle(\text{B}-\text{O}_2-\text{Cu})=107,547^\circ$, $\angle(\text{O}_2-\text{Cu}-\text{O}_1)=111,283^\circ$, $\angle(\text{O}_2-\text{Cu}-\text{H})=148,641^\circ$

Для расчета активных центров на основе бора использовался базис 6-311G**, для циркониевых – базис DGDZVP, так как цирконий не входит в число элементов, для которых применим базис 6-311G**. При анализе частот колебаний атомов не было выявлено ни одной мнимой частоты коле-

баний, что говорит о том, что данные структуры не являются переходными состояниями, и результаты расчетов можно использовать для дальнейшего анализа.

Расчет активных центров с адсорбированным водородом проводился при тех же условиях и с применением такой же модели расчета, что и в предыдущем случае. Анализ частот не показал наличия мнимых частот колебаний. Оптимизированные структуры активных центров приведены на рис. 6, геометрические параметры – в табл. 5.

Для сравнения скоростей адсорбции водорода на различных катализаторах синтеза метанола значение скорости адсорбции на непромотированном контакте было принято за единицу отсчета, значения остальных скоростей приведены относительно его.

Таблица 6. Константы скоростей адсорбции водорода на различных активных центрах катализаторов синтеза метанола

Вид активного центра	Константа скорости лимитирующей стадии, отн. ед.
ZnCuO (рис. 3)	1,00
Cu_2BO_3 (рис. 5, а)	0,02
Cu_2ZrO_3 (рис. 5, б)	8,32
CuZnBO_3 (рис. 5, в)	17,68

Из приведенных результатов видно, что промотированный бором цинк-медь-алюминиевый катализатор, в активный центр которого входят и цинк, и бор, обладает большей скоростью по целевой ре-

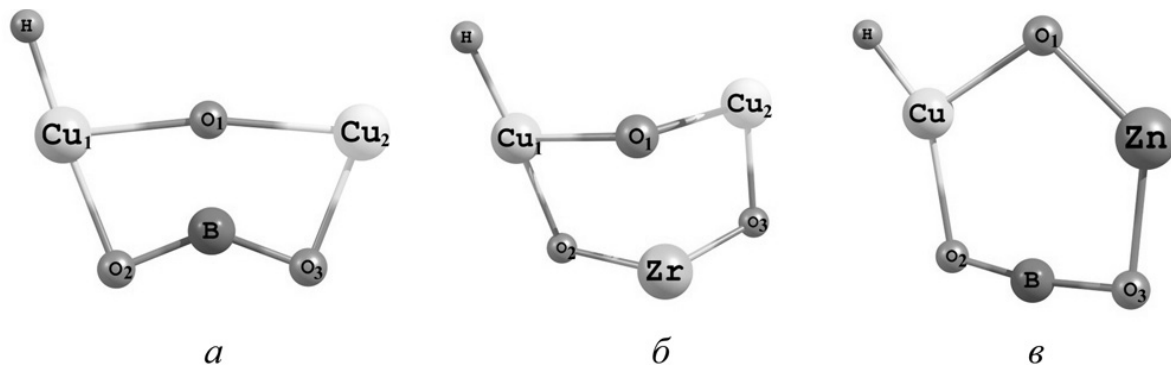


Рис. 6. Схемы структур активных центров с адсорбированным атомом водорода

акции. Более чем в два раза меньше скорость целевой реакции у катализатора промотированного цирконием, но данный катализатор более распространен в связи с его большей термической устойчивостью. Добавление промотора в общем случае (кроме вытеснения атома цинка бором из активного центра), приводит к увеличению скорости целевой реакции не менее чем на один порядок. Лабораторные испытания этих катализаторов не показывают таких результатов в связи с тем, что сохранить высокую активность и стабильность для промотированных катализаторов крайне сложно, поэтому на промышленных установках данные контакты пока не применяются [3, 7].

Полученные результаты можно использовать для тестирования промотированных катализаторов на существующих математических моделях, приведенных в работах [3, 7, 9]. Использование приведенной в данной работе моделирующей системы позволяет тестировать различные типы катализаторов применимо к реально действующим промышленным производствам. Это позволит прогнозировать работу данных катализаторов еще до их промышленного внедрения. Также данная моделирующая система позволяет оценить эффективность модернизации технологической схемы.

С помощью моделей с рассчитанными кинетическими параметрами можно прогнозировать выход целевого продукта, перепад температуры по слою, оценить требуемый объем катализатора. Все эти расчеты позволят сохранить активность катализатора на протяжении всего срока службы. Высокая активность катализатора на поздних этапах его эксплуатации позволит не только увеличить выход конечного продукта, но и уменьшить

нагрузку на печи конверсии природного газа, что приведет к уменьшению себестоимости производимого метанола.

Выводы

С помощью квантово-химических методов расчета проведено подробное исследование механизма синтеза метанола, основанного на образовании положительно заряженного хемосорбированного комплекса. Исследованы основные стадии механизма, выявлена лимитирующая стадия процесса — адсорбция H_2 на поверхности катализатора, скорость которой в 2 раза меньше скорости адсорбции CO .

Показано, что наиболее перспективным промотором для низкотемпературного катализатора синтеза метанола среди исследованных является цирконий. Несмотря на то, что введение бора в структуру активного центра значительно ускоряет скорость реакции адсорбции водорода, катализаторы, промотированные цирконием более стабильны и устойчивы к действию высоких температур.

Полученные результаты согласуются с современными представлениями о механизме синтеза метанола. Исследование общего влияния внедрения промоторов в структуру активного центра катализатора показало увеличение скорости целевой реакции при промотировании цинк-медь-алюминиевого катализатора синтеза метанола.

Составлена моделирующая система, способная прогнозировать работу промышленных установок синтеза метанола и позволяющая оценить эффективность различных модернизаций технологической схемы синтеза. Проверка данной системы на адекватность показала удовлетворительные результаты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Метанпроцесс. Рынок метанола. 2011. URL: www.methanol.ru/files/methanol_market.pdf (дата обращения: 09.11.2011).
2. Lee K.H., Lee J.S. Effects of catalyst composition on methanol synthesis from CO_2/H_2 // Korean J. of Chem. Eng. — 1995. — V. 12. — № 4. — P. 460–465.
3. Lim H-W., Jun H.J., Park M-J. Optimization of methanol synthesis reaction on $Cu/ZnO/Al_2O_3/ZrO_2$ catalyst using genetic algorithm: maximization of the synergetic effect by the optimal CO_2 fraction // Korean J. of Chem. Eng. — 2010. — V. 27. — № 6. — P. 1760–1767.
4. Hye-Won Lim, Myung-June Park, Suk-Hwan Kang, Ho-Jeong Chae, Jong Wook Bae, Ki-Won Jun. Modeling of the kinetics for methanol synthesis using $Cu/ZnO/Al_2O_3/ZrO_2$ catalyst: influence of carbon dioxide during hydrogenation // Ind. Eng. Chem. Res. — 2009. — V. 23. — № 48. — P. 10448–10455.
5. Кравцов А.В., Попок Е.В., Юрьев Е.М. Изучение механизма превращения CO на $Zn-Cu-Al$ -катализаторе с помощью квантово-химических методов расчетов // Известия Томского политехнического университета. — 2011. — Т. 318. — № 3. — С. 69–72.
6. Monterio R.S., Paes L.W.C. Modeling the adsorption of CO on small Pt, Fe and Co clusters for the Fisher-Tropsch Synthesis // J. Clust. Sci. — 2008. — V. 19. — P. 601–614.
7. Weigel J., Koeppe R., Baiker A. Surface species in CO and CO_2 hydrogenation over copper/zirconia: on the methanol synthesis mechanism // Langmuir. — 1996. — № 12. — P. 5319–5329.
8. Киперман Л.С. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. — М.: Химия, 1979. — 352 с.
9. Cheng J., Hu P., Ellis P. Some understanding of Fischer-Tropsch synthesis from Density Functional theory calculations // Top Catal. — 2010. — V. 53. — P. 326–337.
10. Westerterp K.R., Kuczyński M., Kamphuis C.H.M. Synthesis of methanol in a reactor system with interstage product removal // Ind. Eng. Chem. Res. — 1989. — V. 28. — № 6. — P. 763–771.

Поступила 23.11.2011 г.